Über die Darstellung eines Phenylcamphers

Verkürzte Fassung

der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Adolf Wirz

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Co.
1927

Über die Darstellung eines Phenylcamphers

Verkürzte Fassung

der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Adolf Wirz

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Co.
1927

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *Dr. H. Rupe* und *Dr. Fr. Fichter.*

Basel, den 11. Mai 1926.

Prof. Dr. H. Rupe
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn *Adolf Wirz* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 11. Mai 1926 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 11. Mai genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Sonderdruck aus den Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, Bd. 38.

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0109

Über die Darstellung eines Phenylcamphers

Theoretisches.

Alkylderivate des Camphers, besonders diejenigen, welche die Alkylgruppe in der α-(3-)Stellung haben, sind zahlreich schon dargestellt worden. Es fehlt aber immer noch der *α-Phenylcampher*, da dieser nach denjenigen Methoden nicht dargestellt werden kann, nach welcher die Alkylverbindungen gewonnen werden können. Wir haben nun versucht das Ziel, die Darstellung eines *Phenylcamphers*, auf folgende Weise zu erreichen:

Es sollte ein Molekül Phenylmagnesiumbromid an Campherchinon angelagert und versucht werden, in irgendeiner Weise die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, wodurch ein Phenylcampher entstehen müsste, dessen Konstitution allerdings noch nicht feststehen würde, weil der Eingriff der Phenylgruppe an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfinden kann.

Von M. O. Forster[1]) wurde durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Campherchinon das 1,2-Dimethylcamphandiol (Dimethylcampherglycol) dargestellt, das er in ein Dihalogenid überführen und dann zum 1,2-Dimethyl-camphan reduzieren wollte, was sich jedoch nicht ausführen liess.

Wir studierten nun die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Campherchinon (I) und fanden, dass im Campherchinon stets, auch wenn mit einem noch so grossen Überschuss an Phenylmagnesiumbromid (3 Mol. auf 1 Mol. Chinon) gearbeitet wurde, nur *ein* Carbonyl damit reagiert. Das Reaktionsprodukt ist ein Phenyloxycampher (II), aus dem sich im Gegensatz zum Forster'schen Dimethyl-camphandiol mit Phosphorpenta-

[1]) M. O. Forster, Soc. **87**, 241 (1905).

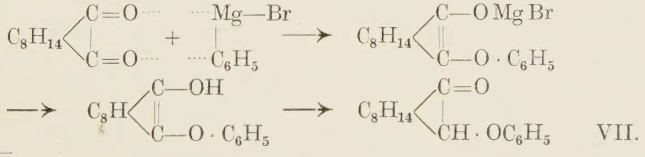
chlorid, wenn auch mit nur schlechter Ausbeute, ein *Phenylchlorcampher* (III) darstellen lässt, der zum *Phenylcampher* (IV) reduziert werden kann.

Phenyloxycampher kann in zwei stellungsisomeren, unter sich wiederum infolge der Bildung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms (C**) stereoisomeren Verbindungen entstehen (Formeln V und VI).

In bezug auf die beiden möglichen stellungsisomeren Verbindungen muss gesagt werden, dass sicher nur die eine Form entstanden ist; es gelang uns nie, eine zweite, sich in Siedepunkt, Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheidende Form zu fassen. Es ist nun verschiedentlich beim Campherchinon festgestellt worden, dass, wenn nur ein Carbonyl in Reaktion tritt, es stets das in 3-Stellung stehende Carbonyl ist[1]). Aus Gründen der Analogie müsste demnach dem Phenyloxycampher die Formel V zukommen. Nun hat aber die optische Untersuchung des Phenylcamphers gezeigt, dass seine Konstanten der Rotationsdispersion stark von den Mittelzahlen[2]) der Alkylcampher abweichen, was dann eher zur Annahme der Formel VI berechtigen würde, doch möchten wir diesem Umstande keine entscheidende Bedeutung zumessen.

Die auffallende Tatsache, dass nur *ein* Carbonyl des Campherchinons mit Phenylmagnesiumbromid reagiert, lässt natürlich die Frage aufwerfen, ob die Reaktion nicht in einem andern Sinne als nach dem oben gedeuteten Verlauf stattfinden kann.

Da infolge der benachbarten Stellung der beiden Carbonyle ein konjugiertes System $0 = C - C = 0$ auftritt, so war vorerst die Annahme einer 1,4 Addition, wie sie E. P. Kohler verschiedentlich an ungesättigten Ketonen aliphatischer, aromatischer und gemischt aliphatisch-aromatischer Natur festgestellt hat[3]) nicht ganz von der Hand zu weisen. Die 1,4- Addition müsste nach folgendem Reaktionsschema stattfinden.



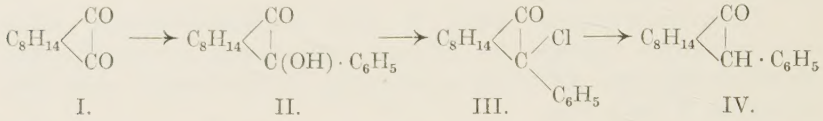
VII.

[1]) Z. B. Oxycampher, Manasse, B. **35**, 3820 ff. (1904); M. O. Forster und P. P. Shukla, Soc. **127**, 1857 (1925); α-Oxycyancampher, A. Lapworth u. E. A. Chapman Soc. **79**, 377 (1901).

[2]) Mittelzahlen der polarimetrischen Ergebnisse folgender vier Verbindungen: Camphercarbinol, Isoamylcampher, Phenylmethylcampher (Benzylcampher) und Phenylpropylcampher. Siehe Ann. **409**, 327 (1915).

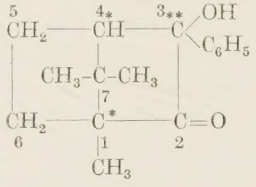
[3]) E. P. Kohler und Mary Violet Dover C 1907 I. 1539, 1541. E. P. Kohler. C. 1908 I. 225.

Das Reaktionsprodukt wäre demnach ein Phenyläther des Oxycamphers.

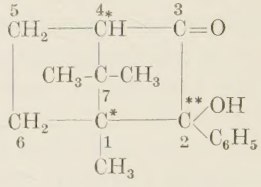


I. II. III. IV.

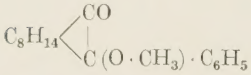
C* ursprüngliche
C** neue asymmetr. Kohlenstoffatome



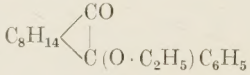
V.



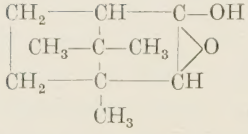
VI.



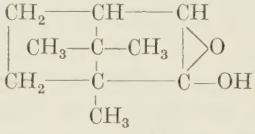
VIII.



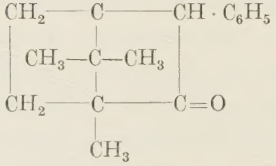
IX.



XI. (P. Karrer und Noritaka Takashima).

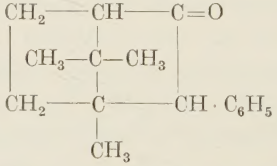


XII. (M. O. Forster und P. P. Shukla).

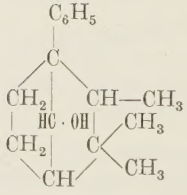


XIII.

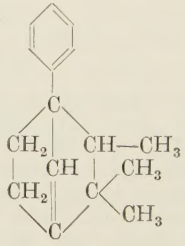
resp.



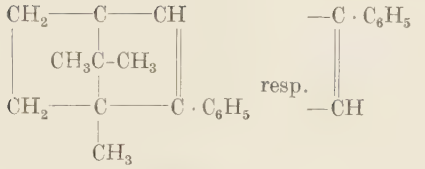
XIV



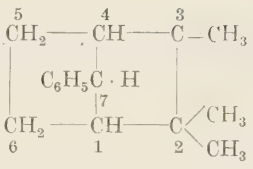
XVII.



XVIII.

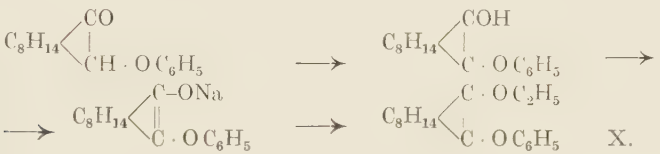


XIX.



XX.

Aus dem Phenyloxycampher ist nun mittelst Natrium resp. Natriumamid die Natriumverbindung hergestellt worden, die dann mit Methyl- oder Äthyljodid unter Bildung des Methyl- resp. Äthyläthers (Formeln VIII und IX) umgesetzt wurden. Diese Reaktion kann mit dem nach (VII) (S. 165) formulierten Körper nur unter Rückbildung der Enolform stattfinden und würde zu einem gemischten Methyl resp. Äthyl-[Phenyl]-äther des Bornylendiols führen:



X.

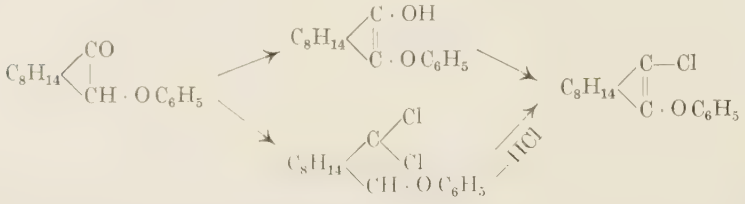
Der nach (X) formulierte Körper müsste Kaliumpermanganatlösung entfärben und Brom addieren. Die von uns dargestellten Äther erwiesen sich aber gegenüber diesen Reagenzien als vollkommen gesättigt. Zudem wurde noch das Lichtbrechungsvermögen des Äthyläthers bestimmt, das gut mit dem nach Formel (IX) gebildeten Körper übereinstimmt.

	M_α	M_D	M_β
Gefunden	**78,66**	**79,12**	**80,26**
Berechnet für $C_8H_{14}<^{CO}_{C(OC_2H_5)\cdot C_6H_5}$	**78,54**	**78,98**	**80,01**
„ „ $C_8H_{14}<^{C\cdot OC_2H_5}_{C\cdot OC_6H_5}$	79,66	80,14	81,34

Die Differenzen gegenüber einem durch 1,4 Addition entstandenen Körpers betragen also eine ganze Einheit; sie sind somit recht bedeutend.

Ferner müsste das dem Phenylchlorcampher (Formel III) in der Zusammensetzung entsprechende, aus dem nach (VII)

formulierten Körper zu erwartende Monochlorderivat gemäss dem nachfolgenden Reaktionsschema ungesättigter Natur sein.



Durch Reduktion und zweimalige Wasserabspaltung entsteht aus dem Phenyloxycampher, wie im weitern noch gezeigt wird, ein *Kohlenwasserstoff* von der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}$. Aus dem durch die 1,4-Addition entstandenen Körper (VII) ist nach der Reduktion nur eine einmalige Wasserabspaltung möglich in die Darstellung eines Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{20}$ ausgeschlossen.

Aus allen diesen Beispielen geht hervor, dass eine 1,4-Addition nicht stattfinden konnte.

Neuerdings schliessen P. Karrer und Noritaka Takashima[1]) einerseits und M. O. Forster und P. P. Shukla[2]) anderseits aus dem Verhalten des α-Meth-oxycamphers, dass dem von Manasse entdeckten *Oxycampher* die Formel XI resp. XII[3]) zukomme. Ob nun diese von Karrer und Takashima resp. Forster und Shukla vorgeschlagenen Oxycampherformeln für den Phenyloxycampher übernommen werden sollen, kann noch nicht bestimmt gesagt werden, da verschiedene der nötigen, zur Aufstellung dieser Formeln dienende Versuche mit dem Phenyloxycampher nicht ausgeführt worden sind[4]). Das Ausbleiben der Bildung eines Oxims, Semicarbazons und Phenylhydrazons kann allein noch nicht zur Annahme der neuen Formeln genügen, da ja auch Ketone, bei denen eine Cycloacetalformulierung infolge Nichtvorhandenseins einer α-ständigen Oxygruppe ausgeschlossen ist, diese Reaktion ebenfalls nicht zeigen[5]).

Was auch nicht für die Cycloacetalformulierung des Phenyläth-oxycamphers spricht, ist das Lichtbrechungsvermögen; es

[1]) P. Karrer u. Noritaka Takashima, Helv. VIII 242 (1925).
[2]) M. O. Forster u. P. P. Shukla, Soc. **127**, 1855 (1925).
[3]) Formel XII dürfte nach den Darlegungen Forsters und Shuklas wohl die richtigere sein Soc. **127**, 1857 (1925).
[4]) Diese Arbeiten erschienen erst gegen den Abschluss der experimentellen Versuche der vorliegenden Arbeit.
[5]) Vgl. die Arbeiten von A. Haller und E. Bauer über Dimethylcampher, C. 1909, II, 443; C. r. **198**, 1643 -1648; A. Meerwein über 5,5,6-Dimethyl-6-ketodekan, A. **419**, 148 und A. Vorländer und E. Rack über symmetrisches Tetraphenylaceton, B. **56**, 1125 (1923).

müsste bei einem so formulierten Körper sicher etwas kleiner sein, als es tatsächlich der Fall ist.

Um von Phenyloxycampher zum *Phenylcampher* zu gelangen, musste zuerst als Übergangsglied ein *Phenylhalogencampher* hergestellt werden.

Wir versuchten zuerst mit Phosphortribromid den Phenylbromcampher darzustellen. Allein es gelang in keinem Fall ein reines Bromid zu isolieren. Das Reaktionsprodukt war neben reichlich halogenhaltigem Öl ein weisser krystallinischer Körper vom Smp. 156—158°, der die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie der Phenyloxycampher aufwies, dessen Molekulargewicht aber annähernd auf das Doppelte bestimmt wurde. Diese Verbindung scheint, falls ihr noch die Campherstruktur zukommt, eine unter der Einwirkung des Phosphortribromids entstandene dimolekulare Form des Phenyloxycamphers zu sein.

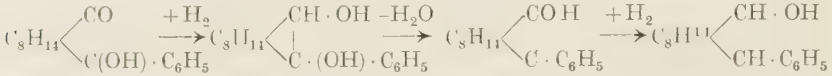
Erfolgreicher waren die Versuche, die wir zur Darstellung des *Phenylchlorcamphers* ausführten. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenyloxycampher erhält man den Phenylchlorcampher mit 25—35% Ausbeute. Der Rest des Reaktionsproduktes ist ein chlorhaltiges Öl, aus dem auch wieder eine kleine Menge des bei 156—158° schmelzenden mit Phenyloxycampher isomeren Körpers isoliert werden konnte. Das Öl selbst konnte beim Kochen mit alkoholischen Kali nicht vollkommen halogenfrei erhalten werden und zeigte, im Vakuum destilliert, keinen konstanten Siedepunkt.

Der feste Phenylchlorcampher kann mit Zinkstaub und Eisessig leicht zum *Phenylcampher* (Formel XIII oder XIV) reduziert werden. Ebenso leicht lässt sich diese Reduktion mit Wasserstoff und Nickelkatalysator ausführen. Der Phenylcampher gibt wie der Phenyloxycampher keinerlei Carbonylreaktionen, was natürlich zum Einwand berechtigt, dass die Reduktion weiter als bis zum gewünschten Ziel geführt hat, d. h. bis zu einem Borneolderivat. Dazu ist zu bemerken, dass schon die Analysenergebnisse allen Zweifel beseitigen; zudem lässt die Reduktion mit Wasserstoff und Nickelkatalysator eine genügend genaue Kontrolle über den Verbrauch an Wasserstoff zu[1]).

Wird Phenyloxycampher mit Natrium und Alkohol reduziert, so entsteht nicht, wie man erwarten sollte, ein Phenylcampherglycol (XV), sondern, unter Austritt von einem Molekül Wasser, ein *Phenylborneol* (XVI) (S. 170). Ferner ist zu beachten, dass die

[1]) Eine Reduktion der Ketogruppe mit Wasserstoff und Nickelkatalysator findet überhaupt in der Camphergruppe kaum statt.

Reduktion zur Bildung eines neuen, vierten asymmetrischen Kohlenstoffatomes führt, das die Gewinnung zweier optisch sich unterscheidende Phenylborneole gestattet.



XV. XVI.

Da hier zugleich mit der Reduktion ein Molekül Wasser abgespalten wird, so muss die Frage aufgeworfen werden, ob die Abspaltung nicht auch mit einer „Wagner'schen Umlagerung" zum Fenchonring verbunden sein könnte, wie sie L. Ruzicka[1]) vor einigen Jahren am Methylborneol näher untersucht hat. Wenn eine solche Umlagerung tatsächlich stattfinden würde, so könnte das nur mit dem nach (VI) formulierten Phenyloxycampher geschehen. Da der Oxycampher mit Natrium und Alkohol das *Campherglykol* liefert[2]), der Phenyloxycampher jedoch bei der gleichen Behandlung ein Molekül Wasser abspaltet, so kann zu dieser Abspaltung nur das mit dem Phenylkern am gleichen Kohlenstoffatom sitzende Hydroxyl herangezogen werden. Nur an diesem Kohlenstoffatom können andere Valenzverhältnisse auftreten, die das verschiedenartige Verhalten des Phenyloxycamphers gegenüber dem Oxycampher bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol rechtfertigen. Die Wagner'sche Umlagerung würde nun zu einem nach (XVII) gebildeten Derivat führen, woraus mit wasserabspaltenden Mitteln ein Kohlenwasserstoff der Formel (XVIII) entstände. Nun hat aber die refraktometrische Untersuchung der aus dem Reduktionsprodukt sowohl mit Ameisensäure wie auch mit Phosphorsäure dargestellten Kohlenwasserstoffe Exaltationen ergeben, die ein konjugiertes System vermuten lassen. Der nach (XVIII) formulierte Körper würde dieser Bedingung nicht entsprechen. Ferner sprechen die Konstanten der Rotationsdispersion des mit Phosphorsäure dargestellten Kohlenwasserstoffes dafür, dass es sich hier um ein Phenylbornylen (XIX) handelt.

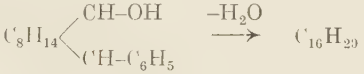
Der Eintritt der Wagner'schen Umlagerung dürfte auch deswegen unwahrscheinlich sein, weil diese mit dem Reduktionsprodukt eintritt, wo die Möglichkeit der Wasserabspaltung innerhalb der Gruppe $\begin{matrix} CH|-OH \\ C\cdot\boxed{(OH)}-C_6H_5 \end{matrix}$ viel näher liegt und viel wahrscheinlicher ist. Die Wasserabspaltung erfolgt hier spontan,

[1]) L. Ruzicka, Helv. I, 110, (1918).
[2]) Manasse, B. **35**, 3823 (1904).

während sie sich bei den von Ruzicka angeführten Fällen unter dem Einfluss energischer Mittel vollzieht.

Wie Borneol (von uns besonders mit Thionylchlorid geprüft), so reagiert auch Phenylborneol äusserst heftig bei der Einwirkung von Thionylchlorid. Das Reaktionsprodukt ist jedoch kein Phenylbornylchlorid, sondern sehr wahrscheinlich ein Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Das führte uns zu Versuchen, direkt aus Phenylborneol mit wasserabspaltenden Mitteln einen ungesättigten Kohlenwasserstoff darzustellen.

Erhitzt man Phenylborneol mit Ameisensäure oder sirupöser Phosphorsäure, so gelingt es, allerdings nur in geringer Ausbeute, einen ungesättigten (möglicherweise ein Gemisch isomerer) Kohlenwasserstoff zu isolieren.



Die Wasserabspaltung kann einerseits so erfolgen, dass das Reaktionsprodukt ein Phenylbornylen (XIX) wird. Anderseits läge hier mit einem Phenylborneol, das aus dem Phenyloxycampher (V) entstanden ist, die Möglichkeit vor, dass die Bildung des Kohlenwasserstoffes im Sinne der Wagner'schen Umlagerung stattfindet, da hier eine Hydroxylgruppe in der richtigen Stellung am Kohlenstoffatom 2 steht. Dieser Vorgang müsste dann zu einem Phenyl-[7]-campher (XX) führen. Wir legen diesen Betrachtungen übrigens keinen besonderen Wert bei, da die Konstitution des Kohlenwasserstoffes nicht aufgeklärt wurde. — Die polarimetrische Untersuchung[1]) — Bestimmung der Rotationsdispersion — der in dieser Arbeit dargestellten Körper ergab mehrere bemerkenswerte Resultate.

Zwei Verbindungen, Campherchinon[2]) und Phenyloxycampher, zeigen anomales Verhalten, alle anderen aber haben normale Rotationsdispersion. Das geht schon aus den errechneten Konstanten hervor, vor allem aber zeigt sich das, wenn wir die sog. „Endglieder-Formel" als bequemes Hilfsmittel benützen, die kürzlich von stud. Karl Schäfer[3]) aufgestellt wurde. Es ergab sich nämlich, dass die nach dieser Formel berechneten λ_0^2 vollkommen im Bereiche der erlaubten Fehler übereinstimmen mit den nach der Akermann'schen Formel[4]) erhaltenen Werten für λ_0^2.

[1]) Für ihre wertvolle Hilfe bei der Ausführung dieser Messungen sei Frl. Dr. Margrit Schärer bestens gedankt.

[2]) Herr Dr. Pfleiderer hat vor kurzem Campherchinon im physikalischen Institute der Universität Basel polarimetrisch genau untersucht, seine Lösungen zeigen das „Cotton'sche Phänomen".

[3]) Dissertation Karl Schäfer, Basel 1927, bisher noch nicht veröffentlicht.

[4]) Ann. **420**, 8 (1919).

	λ_O^2 berechnet nach Akermann	λ_O^2 berechnet[1]) nach der Endgliederformel
Phenylcampher (Katalyt. Reduktion)	0,0574	0,0576
„ (mit Zn + Eisessig)	0,0567	0,0578
Phenylborneol (flüssig)	0,0376	0,0378
„ (fest)	0,0488	0,0507
Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ (dargest. mit Ameisensäure	0,0780	0,0778
Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ (dargest. mit PO_4H_3)	0,0479	0,0471

Einzig das feste *Phenylborneol* besitzt etwas grössere Divergenzen, doch sind diese noch an der Grenze der erlaubten Abweichungen, es sei in allem darauf hingewiesen, dass die für diesen Körper in Benzollösung abgelesenen Drehungen so klein sind, dass die aus ihnen errechneten Konstanten nicht mehr ganz sicher sind[2]).

Das meiste Interesse beansprucht der *Phenylcampher* selbst. Die beiden nach verschiedenen Methoden hergestellten Präparate weisen ganz übereinstimmendes optisches Verhalten auf, sie sind zweifellos identisch. Hier fällt zuerst die verhältnismässig sehr kleine spezifische Drehung auf, doch ist dies nichts Überraschendes, da schon sehr häufig in Arbeiten, die aus unserem Laboratorium hervorgegangen sind, gezeigt werden konnte, dass der Eintritt der ungesättigten Phenylgruppe das Drehungsvermögen stark herabsetzt. Zweitens weichen die Konstanten des Phenylcamphers ganz bedeutend von denen der *Alkylcampher*[3]) ab.

	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α	λ_O^2	P. R. D.
Alkylcampher-Derivate	2,431	581,0	0,0999	183,5
Phenylcampher	2,0855	638,55	0,0570	152,5

Die Kurve der Rotationsdispersion des Phenylcamphers ist demnach mehr nach rechts, nach dem Anfange des Coordinatensystemes verschoben und flacher, als die der Alkylcampher. Das kann verschiedene Gründe haben, sie zu diskutieren ist vorläufig noch nicht angängig, weil ja die Konstitution des Phenylcamphers noch nicht feststeht. Denn würde das Phenylradical

[1]) Wir danken Herrn Privatdozenten Dr. F. Bürki für die freundliche Ausführung dieser Berechnungen.

[2]) Rinderknecht, Helv. **8**, 179 (1925).

[3]) Mittelzahlen am Camphylcarbinol, Isoamylcampher, Benzylcampher und Phenylpropylcampher.

in der β-Stellung des Camphermoleküls stehen, dann könnten die Konstanten wohl andere sein.

Interessant ist dann ferner noch das optische Verhalten der beiden *Phenylborneole*. Das eine dreht normalerweise, wenn auch nicht stark, nach rechts, das andere schwach nach links. Bei unserer Art der Darstellung dieses Körpers entsteht ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom, so dass die neue Substanz in 2 Formen (diastereoisomeren) auftreten kann. Jede dieser beiden besitzt eine besondere Kurve der Rotationsdispersion — die Resultante aus den Kurven von 4 asymmetrischen Complexen, — sie überlagern sich —, und die Resultante aus dieser Überlagerung wird gemessen. Verläuft sie anomal, im Sinne der von Biot gegebenen Definition, dann ist auch die Rotationsdispersion eine anomale. So weit ist es bei den beiden Phenylborneolen noch nicht gekommen, wie oben gesagt, halten wir beide Substanzen noch für normal-dispergierend.

Experimentelles.

Campherchinon $C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$

Campherchinon stellten wir zuerst nach dem Verfahren von A. Lapworth und E. M. Chapman[1]) her, das auch von J. Bredt[2]) angewendet wird. Nach dieser Methode soll die Ausbeute an Campherchinon 80% betragen. Es gelang uns jedoch nie, diese Menge zu erhalten. Wir veränderten daher das Verfahren etwas, so dass wir bei einer Ausbeute von 16 -17 gr Campherchinon aus 25 gr Isonitrosocampher den namentlich von Bredt in reichlicher Menge angewandten kostspieligen Eisessig vermieden.

25 gr Isonitrosocampher werden mit 50 gr Natriumbisulfit in einer Reibschale gut miteinander gemischt. Diese Mischung wird dann mit 50 cm³ Natriumbisulfitlauge und 10 cm³ Eisessig zu einem Brei angerührt. Man erwärmt das Reaktionsgemisch vorsichtig am Rückflusskühler. Es beginnt bald eine Gasentwicklung aufzutreten, die mitunter so heftig ist, dass ein Teil der Reaktionsmasse in den Kühler geschleudert wird. Wenn die Schwefeldioxydentwicklung zur Hauptsache vorüber ist und der Kolbeninhalt eine schön gelbe Farbe angenommen hat, erhitzt

[1]) A. Lapworth und E. M. Chapman, Soc. **79**, 380 (1901).
[2]) J. Bredt, J. pr. Ch. **95**, 64 (1917).

man während anderthalb bis zwei Stunden unter guter Rückflusskühlung zum Sieden. Hierauf verdünnt man mit Wasser und zerlegt die Bisulfitverbindung des Campherchinons mit einer Lösung von 30—35 gr calcinierter Soda in 500 cm³ Wasser unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Eine Umwandlung des Campherchinons in Camphersäure ist kaum zu befürchten, da erst längeres Kochen[1]) oder tagelanges Stehen[2]) mit Alkalien diese herbeiführt. Nach dem Erkalten wird das Campherchinon abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene Campherchinon erwies sich als ziemlich rein und wurde, einmal aus Benzin umkristallisiert, zu der Darstellung des Phenyloxycamphers verwendet. Smp. = 198°.

Polarisation.

in Benzol		C	D	E_{Hg}	F
Rohr =1 dm	α_λ	— 5,45°	— 9,02°	— 15,09°	—
p =10%	$[\alpha]^{20}_\lambda$	−61,03°	−100,82°	−168,66°	—
d^{20}_4 =0,8947					

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Campherchinon:

Phenyloxycampher $C_8H_{14}\begin{cases}CO\\ |\\ C(OH)\cdot C_6H_5\end{cases}$

Zu einer aus 12 gr Magnesium und 85 gr Brombenzol in 200 cm³ absolutem Äther hergestellten Phenylmagnesiumbromidlösung lässt man unter Rühren eine Lösung von 50 gr Campherchinon in 500 cm³ absolutem Äther in dem Masse zufliessen, dass der Äther nie zu heftig ins Sieden gerät. Wenn alle Campherchinonlösung zugegeben ist, lässt man das Reaktionsgemisch unter kräftigem Trubinieren bei Zimmertemperatur stehen und zersetzt hierauf das sich in zwei Schichten trennende Reaktionsprodukt durch vorsichtiges Aufgiessen auf angesäuertes Eis. Ätherische und wässrige Lösung werden getrennt und die erstere mit verdünnter Sodalösung und hierauf mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat destilliert man den Äther ab und spült den braunen Rückstand in eine Schale, wo er bald zu einem schmierigen Kristallbrei erstarrt.

[1]) L. Claisen und O. Manasse, A. **274**, 86.
[2]) O. Aschan, B. **27**, 1449.

Das Rohprodukt wird durch Absaugen über einen Kupferblechkonus von dem ihm anhaftenden Öl abgetrennt, der nunmehr gelblich-weiss aussehende Phenyloxycampher wird durch Abpressen auf Ton von den letzten Spuren des Öles befreit und kann auf solche Weise in schon ziemlich reinem Zustande erhalten werden.

Zur weiteren Reinigung destilliert man das Produkt unter vermindertem Druck (Kp. 10 mm 184—187°) und kristallisiert das Destillat ein- bis zweimal aus wenig Methylalkohol unter Zusatz von etwas Wasser um. Smp. 78—79°.

Das vom festen Produkt abgesaugte Öl destilliert man ebenfalls im Vakuum. Bis 180° unter 10 mm geht in reichlicher Menge ein Vorlauf über, das von 180—188° übergehende Destillat, ein gelbes, wahrscheinlich durch etwas unverändertes Campherchinon verunreinigtes Öl, erstarrt bald, wenn es mit etwas Benzin angerührt wird. Aus Methylalkohol unter Wasserzusatz umkristallisiert zeigt die Substanz den Smp. 78—79° des Phenyloxycamphers. Aus dem flüssigen Teil kann somit auf diese Weise noch etwas Phenyloxycampher gewonnen werden. Die Gesamtausbeute an diesem Körper beträgt im Mittel 75% der Theorie.

Phenyloxycampher ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in kaltem, etwas löslich in viel heissem Wasser, er ist mit Wasserdampf etwas flüchtig. Aus Benzin kristallisiert er in farblosen, rautenförmigen dünnen Tafeln, aus Methylalkohol in derben vierkantigen Prismen.

1. 0,1529 gr Substanz gaben 0,4411 gr CO_2 und 0,1124 gr H_2O
2. 0,1899 „ „ „ 0,5478 „ „ „ 0,1434 „ „
3. 0,1638 „ „ „ 0,4717 „ „ „ 0,1211 „ „

$C_{16}H_{20}O_2$ ber. C = 78,64% H = 8,26%
gef. C = 1. 78,68% H = 1. 8,23%
= 2. 78,67% 2. 8,45%
3. 78,54% 3. 8,27%

0,2464 gr Subst. in 9,0528 gr Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,569°

Mol.-Gew. gef. 243,6
ber. für $C_{16}H_{20}O_2$ 244,16

Polarisation.

in Benzol		C	D	E_{Hg}	F
Rohr=1 dm	α_λ	0,605°	0,714°	0,762°	0,732°
p =10%	$[\alpha]_\lambda^{20}$	6,75°	7,96°	8,50°	8,16°
d_4^{20} =0,8968					

(Diese für eine 10% Benzollösung gefundenen Werte können, wie R. Rinderknecht[1]) gezeigt hat, nicht mehr mit Sicherheit zur Berechnung der Konstanten der Rotationsdispersion herangezogen werden, weil sie zu klein sind.)

Die Darstellung des Oxims, Semicarbazons und Phenylhydrazons gelang uns nicht, obwohl wir die Versuchsbedingungen zur Darstellung dieser Körper verschiedentlich variierten[2]).

Phenyl-meth-oxycampher $C_8H_{14}\begin{cases}CO\\ |\\ C\cdot(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5\end{cases}$

5,3 gr Phenyloxycampher wurden in 30 cm³ absolutem Toluol mit 0,2 gr Natrium 15 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das Natrium wurde bis auf eine kleine Menge, die man entfernte, verbraucht. Hierauf wurde mit 10 gr Jodmethyl versetzt und solange am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis keine alkalische Reaktion mehr nachzuweisen war. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser versetzt, ausgeäthert und der Ätherauszug wie üblich behandelt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels destillierte man das Toluol im Vakuum ab und reinigte den Rückstand durch Rektifikation über etwas Natrium. Sdp. 10 mm 161—163°. Ziemlich dickflüssiges farbloses Öl. Ausbeute: 3,3 gr.

1. 0,2119 gr Substanz gaben 0,6148 gr CO_2 und 0,1591 gr H_2O
2. 0,1340 „ „ „ 0,3873 „ „ „ 0,1008 „ „

$C_{17}H_{22}O_2$	ber. C = 79,01%	H = 8,59%	
	gef. C = 1. 79,13%	H = 1. 8,40%	
	2. 78,83%	2. 8,42%	

Phenyl-äth-oxycampher $C_8H_{14}\begin{cases}CO\\ |\\ C(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5\end{cases}$

15 gr Phenyloxycampher wurden in 50 cm³ absolutem Benzol mit 5 gr Natriumamid versetzt und 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt. Schon beim Zugeben des Natriumamids trat eine starke Entwicklung von Ammoniakgas ein. Die noch warme Lösung wurde, vom überschüssigen Natriumamid abdekantiert und, mit 30 gr Jodäthyl versetzt, so lange am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis keine alkalische Reaktion mehr auftrat. Zur Isolierung des Äthers wurde wie bei der Darstellung des Phenyl-meth-oxycamphers verfahren, das Rohprodukt reinigten wir durch mehrmalige Destillation

[1]) R. Rinderknecht, Helv. **8**, 179 (1925).
[2]) Nähere Beschreibung dieser Versuche siehe Diss. A. Wirz (1927).

im Vakuum über etwas Natrium. Kp. 10 mm 165—166°. Farbloses Öl, das nach monatelangem Stehen teilweise kristallinisch erstarrte. Ausbeute: 7 gr.

1. 0,1889 gr Substanz gaben 0,5493 gr CO_2 und 0,1477 gr H_2O
2. 0,1864 „ „ „ 0,5420 „ „ „ 0,1450 „ „

$C_{18}H_{24}O_2$ ber. C = 79,36% H = 8,89%
gef. C = 1. 79,34% H = 1. 8,75%
2. 79,30% 2. 8,71%

0,2695 gr Subst. in 9,4756 gr Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,590°.

Mol.-Gew. gefunden 245,9
„ „ ber. für $C_{18}H_{24}O_2$ 272,19

Refraktionsbestimmung.

$t = 20°$ abgelesen

$n_\alpha = 1{,}52475$ 32°35′
$n_D = 1{,}52840$ 32°53′ $d_4^{20} = 1{,}0600$
$n_\beta = 1{,}53756$ 33°39′ Mol. Gw. = 272,19

	M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gef.	78,66	79,12	80,26	1,60
Ber.	78,54	78,98	80,01	1,47
EM	+0,12	+0,14	+0,25	+0,13
EΣ	+0,05	+0,05	+0,09	+8,84%

Man sieht, dass das gefundene Lichtbrechungsvermögen des Phenyl-äth-oxycamphers mit der Berechnung gut übereinstimmt.

Darstellung eines Phenylhalogencamphers.

a) Phosphortribromid und Phenyloxycampher.

Die Darstellung eines *Phenylbromcamphers* gelang uns nicht. Wir erhielten stets bei der Einwirkung von Phosphortribromid auf Phenyloxycampher ein ca. 8% Brom enthaltendes Öl, aus dem wir in geringer Menge einen bromfreien, weissen, feinkristallinischen Körper vom Smp. 156—158° isolieren konnten.

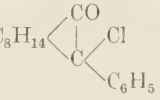
1. 0,1086 gr Substanz gaben 0,3136 gr CO_2 und 0,0814 gr H_2O
2. 0,1119 „ „ „ 0,3233 „ „ „ 0,0810 „ „
3. 0,1077 „ „ „ 0,3107 „ „ „ 0,0824 „ „

gef. C = 1. 78,77% H = 1. 8,39%
2. 78,80% 2. 8,10%
3. 78,68% 3. 8,56%

0,2398 gr Subst. in 9,0594 gr Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,327°
Mol.-Gew. gefunden 412,5

Die Bruttoformel, aus diesen Zahlen berechnet, ergibt $C_8H_{10}O$. Das auf kryoskopischem Wege ermittelte Molekulargewicht von 412,5 lässt die Formel $(C_{16}H_{20}O_2)_2$ (Molekulargewicht 488,32) vermuten.

b) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenyloxycampher.

Phenylchlorcampher 

Erfolgreicher als die Versuche mit Phosphortribromid waren die mit Phosphorpentachlorid. Es gelang uns zwar nicht, den Phenylchlorcampher in guter Ausbeute zu erhalten, obwohl wir die Versuchsbedingungen verschiedentlichst veränderten. Als Nebenprodukt entstand stets in weit grösserer Menge ein halogenhaltiges Öl, aus dem sich einmal der bei den Versuchen mit Phosphortribromid beschriebene Körper vom Smp. 156—158° isolieren liess. Ein Trichlorderivat, bei dem noch der Ketosauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt ist, liess sich nicht auffinden.

Zur Darstellung des Phenylchlorcamphers verfährt man am besten folgendermassen:

20 gr Phenyloxycampher und 18 gr Phosphorpentachlorid werden innig miteinander gemischt und während 36—48 Stunden in einem mit Calciumchloridrohr verschlossenen Kölbchen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann nimmt man das Reaktionsgemisch in absolutem Äther auf und filtriert vom unverbrauchten Phosphorpentachlorid ab. Man wäscht entweder den Ätherauszug mit kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung aus, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert den Äther ab; oder man verjagt Äther und Phosphoroxychlorid im Vakuum bei höchstens 50°. Dann versetzt man mit Alkohol und lässt den Phenylchlorcampher auskristallisieren. Ausbeute: 25—35% der Theorie.

Der Phenylchlorcampher schmilzt bei 129°, er ist in Alkohol, Benzol, Benzin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, etwas schwerer in Eisessig, löslich und kristallisiert aus Alkohol in langen, flachen weissen Nadeln, aus Benzin in prismatischen, feinen Nädelchen. Eine alkoholisch-wässerige Lösung reagiert nach kurzem Aufkochen deutlich sauer, es ist deshalb zweckmässiger aus Benzin umzukristallisieren.

1. 0,2237 gr Substanz gaben 0,1240 gr AgCl
2. 0,3178 „ „ „ 0,1749 „ „
3. 0,3048 „ „ „ 0,1660 „ „

$C_{16}H_{19}OCl$ ber. Cl = 13,50%
gef. Cl = 1. 13,71% 2. 13,61% 3. 13,47%

Phenylcampher $C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\ \diagup\\ \diagdown\\ CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$

a) Reduktion des Phenylchlorcamphers mit Zinkstaub und Eisessig.

In einem Halbliterrundkolben werden 20 gr Phenylchlorcampher in 200 cm^3 Eisessig gelöst, diese Lösung versetzt man unter Umschütteln mit etwas Zinkstaub und beobachtet bald eine Erwärmung des Reaktionsgemisches. Man kontrolliert mit dem Thermometer, fügt, sobald die Temperatur sinkt, wieder etwas Zinkstaub zu, und fährt in dieser Weise fort, bis nach einer erneuten Zugabe von Zinkstaub kein Temperaturanstieg mehr beobachtet werden kann. Man erwärmt nun unter zeitweisem Umschütteln 3—4 Stunden auf dem Wasserbad; eventuell gibt man nach Gutdünken von Zeit zu Zeit etwas Zinkstaub hinzu. Nach dem Erkalten wird vom Zinkchlorid, Zinkacetat und unverbrauchtem Zinkstaub abfiltriert, der Rückstand wiederholt mit Eisessig ausgekocht, gut abgenutscht und mit warmem Eisessig, hierauf mit Alkohol und Äther ausgewaschen.

Die vereinigten Filtrate verdünnt man mit Wasser und neutralisiert mit Sodalösung, extrahiert das ausgeschiedene Öl mit Äther, wäscht den Ätherauszug einigemale mit Wasser und trocknet ihn über geglühter Potasche. Nach dem Abdestillieren des Äthers rektifiziert man das zurückbleibende Öl im Vakuum. Sdp. 10 mm 172—174°. Ausbeute: 80% der Theorie.

Das Destillat, ein farbloses Öl, erstarrt allmählich zu langen, feinen, ineinandergeflochtenen Nadeln, sie werden in wenig Methylalkohol gelöst, die Lösung kühlt man im Eis-Kochsalzgemisch und versetzt vorsichtig mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, es kristallisieren bald kleine, weisse, zu Schüppchen vereinigte Nadeln vom Smp. 45—46° aus.

Der Phenylcampher ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, er ist mit Wasserdampf flüchtig.

1. 0,1819 gr Substanz gaben 0,5625 gr CO_2 und 0,1452 gr H_2O
2. 0,1305 „ „ „ 0,4036 „ „ „ 0,1023 „ „

$C_{16}H_{20}O$	ber. C = 84,15%	H = 8,84%	
	gef. C = 1. 84,34%	H = 1. 8,93%	
	2. 84,35%	2. 8,77%	

Die erste Analyse wurde von einem nur destillierten, die zweite von einem destillierten und umkristallisierten Präparat ausgeführt.

Polarisation.

in Benzol		C	D	E_{Hg}	F
Rohr=1 dm	α_λ	12,82°	16,47°	19,80°	26,70°
p =10,0%	$[\alpha]_\lambda^{20}$	143,64°	184,42°	221,85°	299,16°
d_4^{20} =0,8925					

b) Reduktion des Phenylchlorcamphers mit Wasserstoff und Nickelkatalysator.

10 gr Phenylchlorcampher wurden in einer Mischung von 100 cm³ Alkohol, 50 cm³ Essigester und 10 cm³ Wasser unter Zusatz von 30 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme des Wasserstoffs verlief anfänglich sehr rasch, fiel aber bald stark ab; die Hydrierung gelangte zum Stillstand, als etwas mehr als die Hälfte (470 cm³) der berechneten Menge (850 cm³) Wasserstoff aufgenommen worden war. Die berechnete Menge konnte deshalb nicht absorbiert werden, weil der bei der Hydrierung freiwerdende Chlorwasserstoff den Nickelkatalysator unter Entwicklung von Wasserstoff auflöste, der dann seinerseits wieder zur weitern Hydrierung verwendet wurde. Man filtrierte vom Nickelkatalysator ab und wusch den letzteren mit einem warmen Alkohol-Essigestergemisch gut aus. Das vom gelösten Nickelchlorid ziemlich stark grün gefärbte Filtrat wurde solange mit Wasserdampf behandelt, bis sich im Kühler Öltröpfchen vom Phenylcampher abschieden. Der Kolbenrückstand wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung wie üblich behandelt. Das bei 172—174° 10 mm übergehende Destillat wurde wie bei *a)* beschrieben umkristallisiert. Smp. 45—46°. Ausbeute: 80% der Theorie.

0,1800 gr Substanz gaben 0,5564 gr CO_2 und 0,1418 gr H_2O

$C_{16}H_{20}O$ ber. C = 84,15% H = 8,84%
gef. C = 84,30% H = 8,82%

Polarisation.

in Benzol		C	D	E_{Hg}	F
Rohr=1 dm	α_λ	12,51°	16,10°	19,35°	26,12°
p =10,0%	$[\alpha]_\lambda^{20}$	140,20°	180,45°	216,87°	292,71°
d_4^{20} =0,8922					

Die aus den Mutterlaugen stammenden Rückstände waren stets mit etwas Öl behaftet. Sie wurden gesammelt und im Vakuum destilliert (172—174° unter 10 mm). Das Destillat erstarrte allmählich zu einer weichen, aus feinen Nadeln bestehenden Masse, die über einen kleinen Kupferkonus abgesaugt wurde. Es konnte eine kleine Menge eines öligen Körpers gewonnen werden, der ein Isomeres des Phenylcamphers sein dürfte.

Die Darstellung eines *Oxims, Semicarbazons* und *Phenylhydrazons* des Phenylcamphers gelang uns nicht.

Reduktion des Phenyloxycamphers mit Natrium und Alkohol zu Phenylborneol $C_8H_{14}\begin{cases}CH-OH\\ |\\ CH-C_6H_5\end{cases}$

In einem Dreihalskolben von 1½—2 Liter Inhalt, der mit Rührwerk und Rückflusskühler versehen ist, fügt man unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 40 gr Phenyloxycampher in 400 cm³ absolutem Alkohol nach und nach 40 gr in kleine Stückchen geschnittenes Natrium. Die Lösung gerät bald unter Schäumen zum Sieden; es muss jedoch bei fortschreitender Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbad dafür gesorgt werden, dass die Flüssigkeit stets im Kochen bleibt. Der Kolbeninhalt wird mit der Zeit so dickflüssig, dass gegen das Ende der Reaktion noch etwas Alkohol zugefügt wird, um alles Natrium in Lösung zu bringen.

Die noch warme Masse wird sodann auf Eis gegossen und das ausgeschiedene schmierige Reduktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wäscht man wiederholt mit Wasser, um den Alkohol zu entfernen und trocknet sie dann über geglühtem Magnesiumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers spült man das Produkt mit wenig Benzin in eine Schale. Es kristallisieren nach einiger Zeit feine, weisse Nadelbüschel aus, die abgesogen werden. Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser oder aus Benzin kristallisiert die Verbindung in zierlichen, weissen Nadelbüscheln. Smp. 139—140°. Sie ist in Alkohol, Aceton, Chloroform löslich, schwerer in Benzol und Benzin, mit Wasserdampf etwas flüchtig und bei Wasserbadtemperatur sublimierbar.

Das vom festen Körper abgesogene Öl wird im Vakuum vollständig vom Benzin befreit und, falls noch etwas feste Verbindung auskristallisiert ist, nochmals abgenutscht. Hierauf destilliert man es unter vermindertem Druck. Sdp. 10 mm 179 bis 182°, farbloses, dickflüssiges Öl, spez. Gew. 1,0897.

a) Feste Form.

1. 0,1249 gr Substanz gaben 0,3818 gr CO_2 und 0,1087 gr H_2O
2. 0,1163 „ „ „ 0,3552 „ „ „ 0,0984 „ „

$C_{16}H_{22}O$ ber. C = 83,41% H = 9,64%
gef. C = 1. 83,37% H = 1. 9,74%
2. 83,30% 2. 9,47%

Polarisation.

Es liess sich nur eine ca. 6% Lösung dieses Körpers in Benzol herstellen.

in Benzol		C	D	E_{Hg}	F
Rohr=1 dm	α_λ	− 3,15°	− 4,01°	− 4,77°	− 6,45°
p =5,9436%	$[\alpha]^{20}_\lambda$	− 59,85°	− 76,19°	− 90,63°	− 122,55°
d^{20}_4 =0,8855					

Molekulargewichtsbestimmung.

0,2351 gr Substanz, in 8,9404 gr Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,579°

Mol.-Gew. gef. 231,6
„ „ ber. für $C_{16}H_{22}O$ 230,18

b) Flüssige Form.

1. 0,1294 gr Substanz gaben 0,3942 gr CO_2 und 0,1108 gr H_2O
2. 0,1255 „ „ „ 0,3835 „ „ „ 0,1057 „ „
3. 0,2179 „ „ „ 0,6672 „ „ „ 0,1898 „ „

$C_{16}H_{22}O$ ber. C = 83,41% H = 9,64%
gef. C = 1. 83,38% H = 1. 9,59%
2. 83,34% 2. 9,43%
3. 83,51% 3. 9,76%

Polarisation.

in Substanz		C	D	E_{Hg}	F
Rohr=0,5 dm	α_λ	8,75°	11,13°	13,21°	17,32°
d^{20}_4 =1,0897	$[\alpha]^{20}_\lambda$	16,06°	20,43°	24,25°	31,79°

Die feste wie die flüssige Form reagierte heftig beim Übergiessen mit Thionylchlorid. Das Reaktionsprodukt war ein farbloses leichtbewegliches, halogenhaltiges Öl, das je nach dem Grade der Einwirkung des Thionylchlorids zwischen 135° und 160° unter 10 mm Druck destillierte. Es addierte, in Chloroform gelöst, Brom und entfärbte momentan in der Kälte eine essigsaure Kaliumpermanganatlösung. Der Chlorgehalt wurde zu 1,65% bestimmt. Durch Erhitzen mit Anilin konnte das Chlor entfernt werden; doch erhielten wir kein konstant siedendes Produkt. Eine Analyse ergab folgende Werte:

0,1130 gr Substanz gaben 0,3741 gr CO_2 und 0,0940 gr H_2O
gef. C = 90,29% H = 9,31%

Es scheint, dass bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylborneol ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, eventuell ein Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe entstanden ist.

Darstellung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{20}$ aus Phenylborneol vermittelst Wasser-Abspaltung.

a) Mit Ameisensäure.

Beim Erhitzen der flüssigen wie der festen Form des Phenylborneols mit Ameisensäure, die vor dem Gebrauch über Phosphorpentoxyd destilliert worden war, konnten wir in beiden Fällen ein von 133—175° unter 10 mm Druck siedendes Öl erhalten, das, in Chloroform gelöst, Brom addierte und eine essigsaure Kaliumpermanganatlösung in der Kälte sofort entfärbte. In einem weitern Versuch wurden 50 gr Phenylborneol (direkt nach der Reduktion destilliert, ohne die beiden Formen zu trennen) mit 200 gr Ameisensäure 24 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man verdünnte nach dem Erkalten mit Wasser, neutralisierte die Ameisensäure mit Soda, und extrahierte mit Äther. Nach dem Abdampfen des Äthers konnte durch fraktionierte Destillation unter 10 mm Druck ein bei 135—141° siedendes, farbloses, aromatisch riechendes, leicht bewegliches Öl gewonnen werden. Es wurde zur Analyse nochmals unter vermindertem Druck über etwas metallischem Natrium destilliert.

1. 0,1319 gr Substanz gaben 0,4376 gr CO_2 und 0,1139 gr H_2O
2. 0,1673 „ „ „ 0,5546 „ „ „ 0,1444 „ „

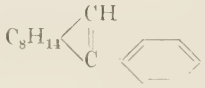
$C_{16}H_{20}$ ber. C = 90,50% H = 9,50%
gef. C = 1. 90,48% H = 1. 9,66%
2. 90,42% 2. 9,65%

Refraktionsbestimmung.

$t = 20^0$	abgelesen		
$n_\alpha = 1{,}53724$	$30^0\,07'$		
$n_D = 1{,}54167$	$30^0\,16'$	d_4^{20}	$= 0{,}9767$
$n_\beta = 1{,}55331$	$30^0\,33'$	Mol.-Gew.	$= 212{,}16$

	M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gefunden	67,86	68,33	69,55	1,69
Berechnet $C_{16}H_{20}$ 4	67,20	67,62	68,60	1,40
EM	+0,66	+0,71	+0,95	+ 0,29
$E\Sigma$	+0,31	+0,33	+0,45	+20,7%

Die sich aus der Berechnung und den gefundenen Werten ergebenden Exaltationen lassen auf eine gestört-konjugierte Doppelbindung schliessen, wie sie im Phenylbornylen vorliegt:



Polarisation.

in Substanz		C	D	E_{Hg}	F
Rohr=0,5dm	α_λ	15,15°	19,84°	24,25°	33,74°
d_4^{20} =0,9784	$[\alpha]_\lambda^{20}$	30,97°	40,56°	49,57°	68,97°

b) Mit sirupöser Phosphorsäure.

50 gr Phenylborneol erhitzte man mit 200 gr sirupöser Phosphorsäure zehn Stunden unter kräftigem Trubinieren im Ölbad bei 200°; das Gemisch färbte sich dabei braunrot. Hierauf wurde das ölige Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abgeblasen, das Destillat mit Kochsalz gesättigt und erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde das 29 gr betragende, ölige Rohprodukt im Vakuum von 10 mm destilliert und in drei Fraktionen von 135—141°, 141—150° und 150 bis 165° aufgefangen. Die von 135—141° übergehende Fraktion

wurde über etwas metallischem Natrium rektifiziert; man erhielt ein farbloses, terpenartig riechendes, leichtbewegliches Öl, das eine essigsaure Permanganatlösung sofort entfärbte.

1. 0,1560 gr Substanz gaben 0,5159 gr CO_2 und 0,1316 gr H_2O
2. 0,1203 „ „ „ 0,3980 „ „ „ 0,1002 „ „

$C_{16}H_{20}$	ber. C =	90,50%	H = 9,50%
	gef. C = 1.	90,20%	H = 1. 9,44%
	2.	90,23%	2. 9,32%

Refraktionsbestimmung.

$t = 20^0$	abgelesen		
$n\alpha = 1{,}54010$	$29^0\,32'$		
$n_D = 1{,}54445$	$29^0\,42'$	d_4^{20}	$= 0{,}9865$
$n\beta = 1{,}55575$	$30^0\,03'$	Mol.-Gew.	$= 212{,}16$

	M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gefunden	67,49	67,94	69,11	1,62
Berechnet $C_{16}H_{20}$ 4	67,20	67,62	68,60	1,40
EM	+0,29	+0,32	+0,51	+ 0,22
EΣ	+0,13	+0,14	+0,23	+15,7%

Die Exaltationen sind hier weniger hoch ausgefallen als bei dem mit Ameisensäure dargestellten Kohlenwasserstoff; im übrigen aber stehen sie diesem so nahe, dass an der Identität der Körper nicht gezweifelt werden kann.

Polarisation.

in Substanz		C	D	E_{Hg}	F
Rohr=0,5 dm	α_λ	3,19°	4,11°	4,90°	6,45°
d_4^{20} =0,9865	$[\alpha]_\lambda^{20}$	6,47°	8,33°	9,93°	13,08°

Die höher siedenden Fraktionen (141—150° und 150—165°) waren gelb gefärbte Öle ungesättigter Natur (essigsaure Permanganatlösung wurde entfärbt, Brom addiert).

Aus dem bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Kolbenrückstand, eine braune, harzartige Masse, konnte eine kleine Menge eines in Alkalien löslichen Öles isoliert werden; leider war die Menge des Öles zu gering, um es näher untersuchen zu können.

Zusammenstellung der Resultate der polarimetrischen Untersuchungen.

	Lösungsmittel, % der Lösung	α_C	α_D	$\alpha_{546,3}$	α_F	d_4^{20}	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{546,3}^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$	[F] [C]	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
Campherchinon	Benzol 10% Rohr 1 dm	–5,46°	–9,02°	–15,09°	—	0,8947	–61,03°	–100,82°	–168,66°	—	—	—	—	—
Phenyloxycampher	Benzol 10% Rohr 1 dm	0,605°	0,714°	0,762°	0,732°	0,8968	6,75°	7,96°	8,50°	8,16°	1,210			
Phenylcampher mit Ni-Katal. und H_2 reduz.	Benzol 10% Rohr 1 dm	12,51°	16,10°	19,35°	26,12°	0,8922	140,21°	180,45°	216,87°	292,75°	2,088	637,7	0,0574	152,7
Phenylcampher mit Zn-Staub und Eisessig reduz.	Benzol 10% Rohr 1 dm	12,82°	16,47°	19,80°	26,70°	0,8925	143,64°	184,53°	221,85°	299,16°	2,083	639,4	0,0567	152,3
Phenylborneol (flüssig)	in Substanz Rohr 0,5 dm	8,75°	11,13°	13,21°	17,32°	1,0897	16,06°	20,43°	24,25°	31,25°	1,979	664,7	0,0376	129,0
Phenylborneol (fest)	Benzol 10% Rohr 1 dm	–3,15°	–4,01°	–4,77°	–6,45°	0,8855	–59,85°	–76,19°	–90,63°	–122,56°	2,047	645,9	0,0488	142,7
Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{20}$ mit Ameisensäure dargest.	in Substanz Rohr 0,5 dm	15,15°	19,84°	24,25°	33,74°	0,9784	30,97°	40,56°	49,57°	68,97°	2,227	611,1	0,0780	170,7
Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{20}$ mit H_3PO_4 dargestellt	in Substanz Rohr 0,5 dm	3,19°	4,11°	4,90°	6,45°	0,9865	6,47°	8,33°	9,93°	13,08°	2,022	651,7	0,0479	142,6

Es wurde auch versucht, die unter *a)* und *b)* beschriebenen Kohlenwasserstoffe mit Kaliumpermanganat resp. Ozon zu oxydieren; allein die Versuche gaben nur in geringer Ausbeute nach höhern Fettsäuren riechende Produkte, aus denen einige wenige, aussublimierte Kriställchen am Schmelzpunkt als Benzoesäure erkannt werden konnten. Man stellte von diesem Produkt ein Silbersalz her, konnte aber aus seiner Analyse keinen Aufschluss über seine Zusammensetzung erhalten.

Manuskript eingegangen am 27. März 1927.

Curriculum vitæ.

Am 1. September 1900 wurde ich, *Adolf Wirz*, in Basel geboren, als Sohn des Adolf Wirz († 18. Febr. 1927), Angestellter einer Bandfabrik, und dessen Gattin Johanna geb. Drenkow. Ich besuchte die hiesige Primarschule, die untere und die obere Realschule und bestand an der letztern im Herbst 1919 die Maturität.

Ich immatrikulierte mich hierauf im Wintersemester 1919/20 an der Universität Basel und widmete mich dem Chemiestudium. Zuerst arbeitete ich in der Abteilung für anorganische Chemie der Chemischen Anstalt bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Im Februar 1922 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische Vorexamen. Darauf arbeitete ich in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Diese Studien schloss ich im Februar 1923 mit dem organischen Vorexamen ab, worauf ich die vorliegende Arbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe begann und an Weihnachten 1925 abschliessen konnte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, O. Schüepp, G. Senn, L. Zehnder und *H. Zickendraht.*

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle für ihre Bemühungen meinen bleibenden Dank aus. Insbesondere möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, für seine Hilfe und Ratschläge, die er mir bei der Ausarbeitung meiner Dissertation gab, herzlich danken.